

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-109406

(43)Date of publication of application : 09.05.1991

(51)Int.Cl.

C08F 12/32

G03G 5/07

(21)Application number : 01-245046

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 22.09.1989

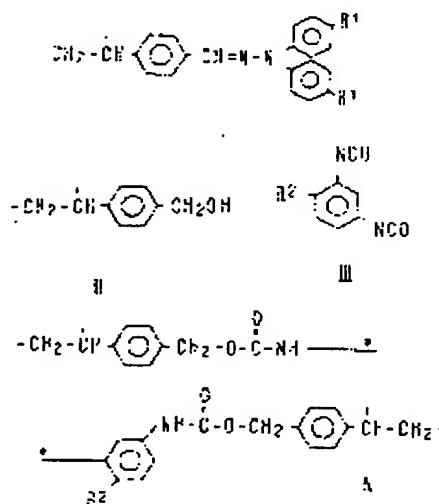
(72)Inventor : GOTO TOMOHISA

(54) **CROSSLINKED POLYSTYRENE-BASED COMPOUND HAVING HYDRAZONE GROUP IN SIDE CHAIN, PRODUCTION THEREOF AND ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE UNIT USING THE SAME**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject new polymer, useful as a charge-transfer material having high mobility and excellent in mechanical strength by reacting a styrene-based copolymer having a specific structure with a specified diisocyanate compound.

CONSTITUTION: The objective polymer, obtained by reacting a styrene-based copolymer composed of units expressed by formulas I and II (R¹ is H, 1-4C alkyl, alkoxy, etc.) with a diisocyanate compound (e.g. 1,3-benzene diisocyanate) expressed by formula III (R² is H or 1-4C alkyl) and having units expressed by formulas I and IV. Furthermore, the copolymer having the units expressed by formulas I and II is obtained by protecting, e.g. aldehyde group of 4-formylstyrene prepared by a well-known method, then copolymerizing the resultant compound with 4-vinylbenzyl alcohol, subsequently removing the protecting groups of the aforementioned copolymer by hydrolysis and then condensing the prepared compound with a 1,1-diarylhydrazine compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-109406

⑬ Int. Cl. 9

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月9日

C 08 F 12/32
G 03 G 5/07

M J Y

7445-4 J
6906-2 H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ヒドラゾン基を側鎖に有する架橋ポリスチレン系化合物とその製造方法およびそれを用いた電子写真感光体

⑯ 特 願 平1-245046

⑰ 出 願 平1(1989)9月22日

⑱ 発 明 者 五 藤 智 久 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑲ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 館野 千恵子

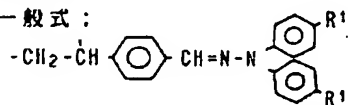
明 細 書

1. 発明の名称

ヒドラゾン基を側鎖に有する架橋ポリスチレン系化合物とその製造方法およびそれを用いた電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式:

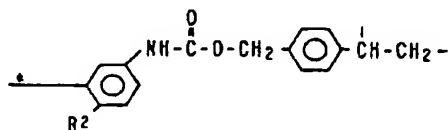
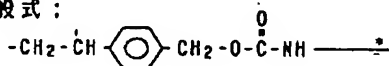


(式中、R¹ は水素原子、炭素原子数が1～4の低級アルキル基、アルコキシル基またはジア

ルキルアミノ基を表す)

で示される構造単位と、

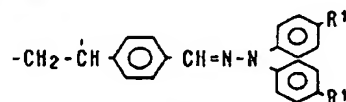
一般式:



(式中、R² は水素原子または炭素原子数が1～4の低級アルキル基を表す)

で示される構造単位よりなることを特徴とするヒドラゾン基を側鎖に有する架橋ポリスチレン系化合物。

(2) 一般式:

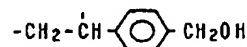


(式中、R¹ は水素原子、炭素原子数が1～4の低級アルキル基、アルコキシル基またはジア

ルキルアミノ基を表す)

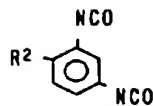
で示される構造単位と、

式:



で示される構造単位よりなるスチレン系共重合体と、

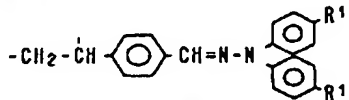
一般式：



(式中、 R^2 は水素原子または炭素原子数が 1～4 の低級アルキル基を表す)

で示されるジイソシアネート化合物とを反応させることを特徴とする架橋ポリスチレン系化合物の製造方法。

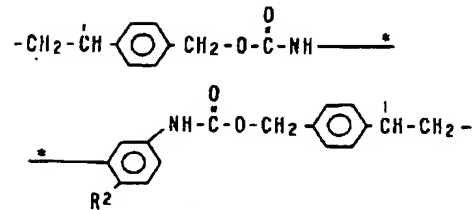
(3) 一般式：



(式中、 R^1 は水素原子、炭素原子数が 1～4 の低級アルキル基、アルコキシル基またはジアアルキルアミノ基を表す)

で示される構造単位と、

一般式：



(式中、 R^2 は水素原子または炭素原子数が 1～4 の低級アルキル基を表す)

で示される構造単位よりなる架橋ポリスチレン系化合物を電荷移動材料として含むことを特徴とする電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、新規なヒドラゾン基を側鎖に有する架橋ポリスチレン系化合物とその製造方法およびそれを用いた電子写真感光体に関し、さらに詳しくは、電荷発生材料および電荷移動材料を用いた電子写真感光体において、電荷移動材料として優れた機能を有するヒドラゾン基を有し、かつ架橋により優れた機械的強度を有する架橋ポリスチレ

ン系化合物とその製造方法およびそれを電荷移動材料として用いた電子写真感光体に関するものである。

[従来の技術およびその課題]

従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電材料として、セレン (Se)、硫化カドミウム (CdS)、酸化亜鉛 (ZnO)、アモルファスシリコン (a-Si) 等の無機物質がある。これらの無機系感光体は多くの長所を持っているが、それと同時に種々の欠点、例えば有害であることや、コスト高であること等の欠点を持っている。このため、近年になって、これらの欠点のない有機物質を用いた有機感光体が数多く提案され、実用化に供されている。

また、これらの感光体の構造としては、電荷担体を発生する材料 (以下、電荷発生材料と呼称する) と、発生した電荷担体を受け入れ、これを移動させる材料 (以下、電荷移動材料と呼称する) とを別々の層にした機能分離型感光体を有する多層構造と、電荷担体発生と電荷移動とを同一材料

で行う単層タイプ感光体を有する単層構造が挙げられるが、多層構造のほうが材料の選択の中が大きく、かつ高感度になることから、多く採用されている。

近年、ノンインパクトプリンティング技術の発展に伴って、レーザー光源を使用した電子写真式プリンタの開発研究が盛んに行われている。これらの装置においては、装置サイズの小型化と、高速化に伴って、感光材料についても、電荷発生材料の高感度化および電荷移動材料の高移動度化が望まれている。

電荷移動材料の場合、その移動度は、バインダ (例えばポリカーボネート) 中における移動材料 (例えばトリフェニルアミン類化合物) の濃度に大きく依存することが知られている (高橋、神林、横山、電子写真, 25, 16 (1986))。移動材料の濃度を高くすると移動度は高くなるが、物性が悪くなり、例えばヒビ割れを起こしたりする。さらにプリント時の紙の通過の際、機械的摩耗が激しくなる。そのため、電荷移動材料をバインダ中に高

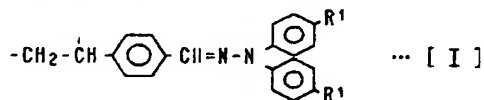
濃度で加えることは困難である。

本発明は以上述べたような従来の事情に鑑みてなされたもので、高濃度で使用しても、ヒビ割れなどを起こさず、機械的に優れた物性を有し、しかも高い移動度を有する電荷移動材料として有用な新規な化合物とその製造方法およびそれを用いた電子写真感光体を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、このような従来の状況に鑑みて研究を続けた結果、側鎖に電荷移動材料を有するポリマーを架橋することにより、電荷移動材料が高湿度でも機械的に優れた物性を有すると共に、高移動度を示し、電子写真感光体の電荷移動材料として最適な物質が得られることを見出した。

すなわち本発明は、一般式〔Ⅰ〕：



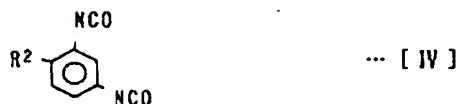
(式中、R¹ は水素原子、炭素原子数が 1～4 の低級アルキル基、アルコキシル基またはジアルキルアミノ基を表す)

で示される構造単位と、
式〔Ⅲ〕；



で示される構造単位よりなるスチレン系共重合体と、

一般式〔IV〕：



(式中、 R^2 は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 4 の低級アルキル基を表す)

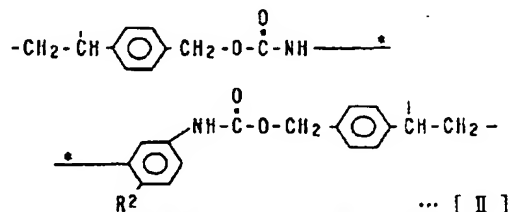
で示されるジイソシアネート化合物とを反応させることよりなることを特徴とする。

また、本発明によれば、上記のヒドラゾン基を側鎖に有する架橋ポリスチレン系化合物を電荷移

(式中、R' は水素原子、炭素原子数が 1~4 の低級アルキル基、アルコキシル基またはジアルキルアミノ基を表す)

で示される構造単位と、

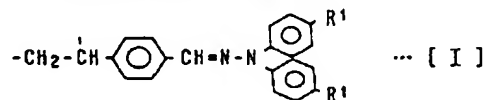
一般式〔Ⅱ〕：



(式中、R² は水素原子または炭素原子数が1～4の低級アルキル基を表す)

で示される構造単位よりなることを特徴とするヒ
ドラゾン基を側鎖に有する架橋ポリスチレン系化
合物である。

また、その製造方法は、一般式〔Ⅰ〕：



動材料として含む電子写真感光体が提供される。

本発明によるヒドラゾン基を側鎖に有する架橋ポリスチレン系化合物は、例えば次のようにして製造することができる。

即ち、その第1の方法は、まず4-クロロスチレンのグリニャール試薬を製造した後、ジメチルホルムアミド(DMF)を加えて4-ホルミルスチレンを製造する(W. J. Dale, L. Starr and C. W. Strobel, J. Org. Chem., 26, 1965, 2225)。次いで、4-ホルミルスチレンのアルデヒド基をアセタールとして保護した後、該化合物と4-ビニルベンジルアルコールとを、適当な重合開始剤の存在下で共重合させ、次いで酸性溶液中で加水分解してアセタール基をはずし、所望の1,1-ジアリールヒドラジン化合物と縮合反応させることにより、一般式〔I〕および〔III〕で示される構造単位よりなるスチレン系共重合体を合成する。次いでこの共重合体と、前記一般式〔IV〕で示されるジイソシアネート化合物とを反応させることにより、本発明の架橋ポリスチレン系化合

物を得ることができる。

また、その第2の方法は、上記と同様にして4-ホルミルスチレンを製造した後、4-ホルミルスチレンに所望の1, 1-ジアリールヒドラジン化合物を加え、酸性触媒の存在下で縮合させて、ヒドラゾン基含有スチレン化合物を製造する。この単量体および4-ビニルベンジルアルコールを適当な重合開始剤の存在下で共重合させ、この共重合体と前記一般式〔IV〕で示されるジイソシアネート化合物とを反応させることによって本発明の架橋ポリスチレン系化合物を得ることができる。

本発明において、一般式〔I〕および式〔III〕で示される共重合体は、クロロホルム、塩化メチレンなどの溶剤に易溶で、メタノール、エタノールには不溶である。

本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に電子写真感光層が電荷発生層と電荷移動層とに機能分離した構造を有するものである。なお、導電性基体と電子写真感光層との間には下地層が形成さ

れていることが望ましい。

本発明で用いられる導電性基体としてはアルミニウム、ニッケル、クロムなどの薄層を設けたプラスチックフィルムおよび導電性物質を塗布または含浸させた紙またはプラスチックフィルムなどが用いられる。

電荷移動層には、本発明によるヒドラゾン基を側鎖に有する架橋ポリスチレン化合物が用いられる。この電荷移動層の製造は、まず、前記一般式〔I〕および式〔II〕で示される共重合体を塩化メチレン、クロロホルム等の溶剤に溶解させた溶液に所望のジイソシアネート化合物〔IV〕を添加し、反応が起こる前にこの溶液をキャストし、その後焼き付けにより架橋させることによって、溶剤不溶性の硬いフィルムを製造することができる。この架橋反応は付加反応であり、不純物は生成しにくい。また反応後もヒビ割れ等は認められないものであり、電子写真感光体の電荷移動材料として極めて有用なものである。

なお電子写真感光体の電荷移動層としては架橋

度 10 %、膜厚 10 ~ 25 μm が好ましい。

電荷発生層には電荷発生材料、バインダおよび溶剤が含まれる。このうち、電荷発生材料としては、例えば Se, CdS, ZnO 等の無機材料、あるいは Cu, Al, In, Ti, Pb, V 等の金属原子を有するフタロシアニン類、更には無機フタロシアニン、アゾ系顔料、ビスアゾ系顔料、あるいはシアニン系顔料等の有機材料を単独あるいは混合して使用することができる。電荷発生層中に含有する電荷発生材料の割合は、電荷発生層に対して 0.05 ~ 90 重量%、好ましくは 30 ~ 85 重量% が適している。

また、電気的絶縁性のバインダ（結着樹脂）としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ブチラール樹脂、キシレン樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、飽和ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂などが挙げられる。

また、これらの樹脂を溶解する溶剤は樹脂の種

類によって異なり、さらに後述する下地層を溶解しないものの中から選択することが望ましい。具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、モノジクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

電荷発生層の膜厚は、帯電性の保持、安定性確保のため 0.1 ~ 0.5 μm 程度が用いられる。また必要に応じてバインダと共に可塑剤等を用いることもできる。塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、

ブレードコーティング法、ローラーコーティング法などのコーティング法を用いて行うことができる。

下地層に用いられる結着性樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなどのアルコール可溶性ポリアミド、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ゼラチン、ポリウレタン、ポリビニルブチラル等が用いられる。下地層の成膜方法は、前述した電荷発生層と同等な方法で行うことができる。その際、下地層の膜厚は 0.1 ~ 20 μm 、望ましくは 0.5 ~ 10 μm が良い。

本発明の電子写真感光体は、レーザービームプリンタのみでなく、半導体レーザー等の波長が 750～850 nm の光源を使用したその他の各種光記憶デバイスにも応用することができる。

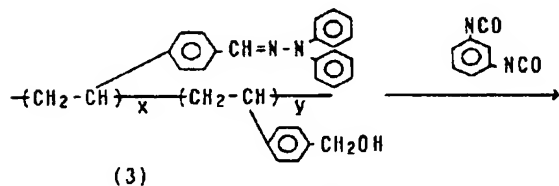
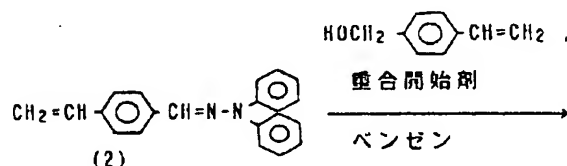
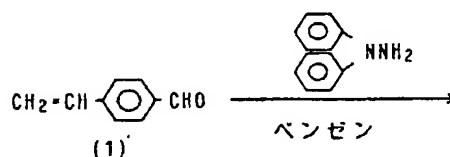
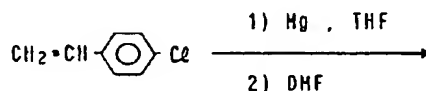
以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定さ

れるものではない。

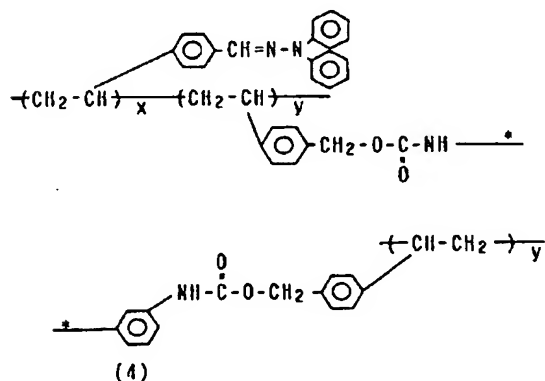
〔實施例〕

实施例 7

本実施例では、次の一連の反応式で示される方法によって、式(4)で示される架橋ポリスチレン系化合物を製造した。



(式中、 x/y は 99 ~ 1を表す)



(式中、 x/y は 99 ~ 1を表す)

化合物(1)の製造

1. フラスコ中に、金属マグネシウム 14.7 g、エチルエーテル 20 ml および少量の臭化エチルを加え、加熱してマグネシウムを活性化させた。さらに、4-クロロスチレン 81.8 g / テトラヒドロフラン (THF) 400 ml の溶液を 3 時間を要して加えた。反応中、発熱を起こし高温になるので、水浴で冷却して反応溶液を 50 °C 以下に保持した。滴下終了後、さらに 2 時間室温で反応を続けた。ジメチルホルムアミド (DMF) 43.8 g を 2 時間を要して滴下し、さらに室温で一夜放置した。エチルエーテル 500 ml を加え、反応溶液を希塩酸水溶液中に加えた。抽出を行い、エーテル層を純水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテルを留出後、蒸溜して 4-ホルミルスチレンを製造した (沸点 70 °C / 0.8 mmHg)。42 g (63%) の収量であった。

化合物(2)の製造

上記方法にて製造した化合物(1) 66g、1, 1-ジフェニルヒドラジン 92.5 g、ベンゼン 300

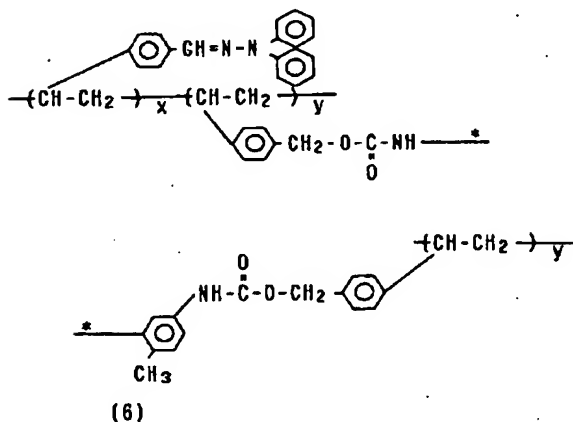
2ml、そして少量のパラトルエンスルホン酸をディーンスタルク受器の付いた 500ml フラスコに仕込み、加熱して 2 時間還流した。反応終了後、ベンゼンを留出し、メタノールで再結晶して、融点 79 °C の淡黄色の固体である化合物 (2) を得た。

化合物 (3) の製造

50 ml フラスコ中に化合物 (2) 15 g、4-ビニルベンジルアルコール 0.67 g、ベンゼン 15 ml を仕込み、さらにアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.5 g を加えた。60 °C で 24 時間重合を行った後、重合溶液を多量のメタノール中に投入した。得られた固体を減圧下、50 °C で乾燥した。収量 13.5 g、重量平均分子量 90,000、数平均分子量 65,000 の化合物 (3) を得た。

化合物 (4) の製造

化合物 (3) 13.5 g を塩化メチレン 56 g 中に溶解させた後に、1,3-ベンゼンジイソシアネート 0.41 g を加え、50 °C で 15 時間反応させて化合物 (4) を製造した。

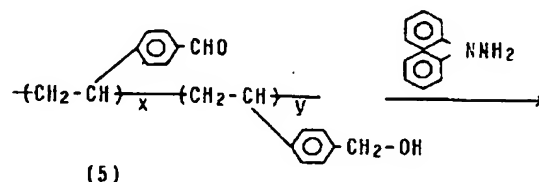


100ml フラスコ中に化合物 (5) 15.0 g、1,1-ジフェニルヒドラジン 15 g、テトラヒドロフラン 50 ml、p-トルエンスルホン酸 0.1 g を仕込み、室温で 4 時間反応を行った。反応終了後、溶液をメタノール 500ml 中に投入し、析出物を濾過して、乾燥を行い、化合物 (3) を製造した。収量 16.5 g であった。

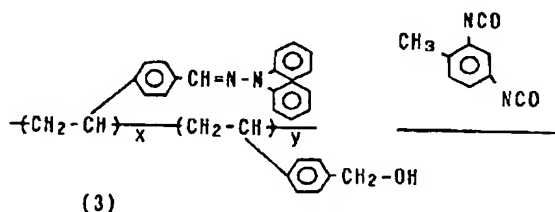
次にこの化合物 (3) 16.5 g を塩化メチレン 68 g 中に溶解させた後に、2,4-トルエンジイソ

実施例 2

本実施例では、次の反応式で示される方法によって、式 (6) で示される架橋ポリスチレン系化合物を製造した。



(式中、X/Y は 99 ~ 1 を表す)



(式中、X/Y は 99 ~ 1 を表す)

シアネート 0.50 g を加え、50 °C で 15 時間反応させて化合物 (6) を製造した。

実施例 3

アルミニウム (A2) 基板上にポリアミド (東レ CH-8000) よりなる下地層 (膜厚 2 μm) が形成され、該下地層上に電荷発生層としてオキシチタニウムフタロシアニンを含むポリビニルブチラールフィルム (57 重量%、膜厚 0.2 μm) が塗布されているアルミニウム基板上に、化合物 (3) / 2,4-トルエンジイソシアネート / 塩化メチレン (重量比 20 : 1 : 40) 溶液を塗布し、50 °C で 15 時間焼きつけて 15 μm 厚の電荷移動層を形成せしめた。このようにして積層型の感光層を有する電子写真感光体を得た。

この感光体を静電複写紙試験装置 (川口電機製作所 EPA-8100) を用いて、まず感光体を暗所で -5 kV のコロナ放電により帯電させ放置し、5 秒間の電位保持率 (V_5 / V_0) を測定した (V_0 は初期帯電位、 V_5 は 5 秒後の帯電位)。次いで照度 5 (lx) の白色光で露光し、表

面が半分に減衰するのに必要な露光量 $E_{1/2}$ ($\text{lx} \cdot \text{s}$) を求めた。

その結果は、 $V_0 = -1020 (\text{V})$ 、 $V_5 / V_0 = -970 (\text{V})$ 、 $E_{1/2} = 0.90 (\text{lx} \cdot \text{s})$ と非常に良い電子写真特性および移動度を示した。また機械的物性も非常に良好であった。

第1図は実施例3にて製造した感光体の概略断面図で、図中、1はAl基板、2は電荷発生層、3は電荷移動層、4は下地層である。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明による新規な架橋ポリスチレン化合物は、電子写真感光体における電荷移動材料として用いた場合、機械的に優れた物性を有し、かつ高い移動度を有しており、優れた機能を有する材料としてその有用性が期待される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による電子写真感光体の一実施例の概略断面図である。

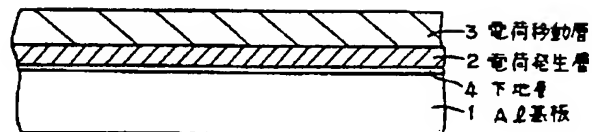
1…Al基板

2…電荷発生層

3…電荷移動層

4…下地層

代理人 弁理士 舘 野 千 恵 子



第1図